

**257. Géza Zemplén und Géza Braun:  
Über einige Ätherverbindungen des Salicins.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

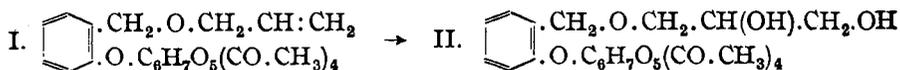
(Eingegangen am 18. Mai 1925.)

Das Tetraacetyl-salicin läßt sich mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig-Lösung unter Austausch des freien Hydroxyls gegen Brom in das gut kristallisierende Tetraacetyl-salicinbromid<sup>1)</sup> überführen. Die entsprechende Chlorverbindung haben wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel auf Tetraacetyl-salicin erhalten. Das Halogen kann, wie an dem Beispiel des Tetraacetyl-salicinbromids gezeigt wurde, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Aminen<sup>2)</sup> umgesetzt werden und kann mit Rhodanammonium in Salicinrhodanid überführt werden<sup>3)</sup>.

Nach alledem konnte man erwarten, mit der Halogenverbindung Reaktionen nach Grignard ausführen zu können. Diese Versuche scheiterten indessen gänzlich, denn Tetraacetyl-salicinbromid ist nicht imstande, Magnesiumspäne in Gegenwart von Äther zu lösen.

Um weitere Umsetzungen des Tetraacetyl-salicinbromids kennen zu lernen, versuchten wir, das Brom gegen Alkyloxy- bzw. Aryloxy-Gruppen auszutauschen. Dies gelingt, indem man das Bromid in Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit trockenem Silberoxyd in Reaktion bringt. Dabei entstehen die Tetraacetylverbindungen der Salicin-äther in einer Ausbeute von 60–80%. Auf diesem Wege wurde der Methyl-, Allyl-, Benzyl- und Phenyläther des Tetraacetyl-salicins erhalten. Sie sind sämtlich gut kristallisierend.

Der Allyläther (I) war uns Ausgangspunkt einer weiteren Synthese. Auf die Doppelbindung desselben wurde auf bekanntem Wege durch Einwirkung von Benzopersäure, über das labile Oxyd, der Glycerin-äther des Tetraacetyl-salicins (II) erhalten. Obschon bei dieser Anlagerung von 2 Hydroxylen an die Doppelbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so scheint dabei hauptsächlich das eine Isomere zu entstehen; denn die dabei erhältliche Verbindung erweist sich als einheitlich.



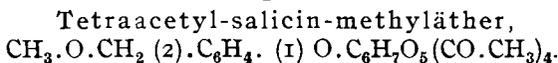
Wir versuchten, einen völlig acetylierten Glycerin-äther derselben Struktur aus dem Allyläther über das Dibromid mit Silberacetat zu gewinnen. Aber die Reaktion, die übrigens ziemlich schwer vor sich geht, führte wahrscheinlich zu einem Gemisch von Isomeren; denn wir konnten dabei kein kristallisierbares Produkt fassen.

Versuche, das Tetraacetyl-salicinbromid mit Diaceton-glucose in Gegenwart von Silberoxyd ätherartig zu verknüpfen, waren einstweilen völlig erfolglos.

<sup>1)</sup> Géza Zemplén, B. 53, 996 [1920].

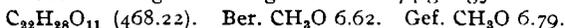
<sup>2)</sup> Géza Zemplén und Alfons Kunz, B. 55, 979 [1922].

<sup>3)</sup> Géza Zemplén und Alex Hoffmann, B. 55, 992 [1922].

**Beschreibung der Versuche.**

10 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 100 ccm absol. Methylalkohol gelöst, 5 g trocknes Silberoxyd zugesetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 1 Stde. gekocht, wobei im Filtrat kein Brom mehr nachzuweisen ist. Nach der Behandlung mit Kohle wird das klare Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wird in 70 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete Blättchen ab. Ausbeute 7.5 g oder 83% der Theorie.

Methoxyl-Bestimmung. 0.2088 g Sbst.: 0.1074 g AgJ.



Optische Bestimmung. 0.5486 g Sbst., Gesamt-Gewicht 15.2406 g., spez. Gew. 1.47: Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° —1.13°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = (-1.13^\circ \times 15.2406) / (1 \times 1.47 \times 0.5486) = -21.36^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

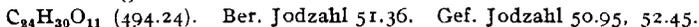
Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 142° zu einer farblosen Flüssigkeit, sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol, Alkohol und Methylalkohol; schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

**Tetraacetyl-salicin-allyläther (I).**

52 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 125 ccm wasserfreiem Allylalkohol suspendiert, 25 g Silberoxyd zugegeben und unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter starkem Schütteln am Rückflußkühler erwärmt. Bald tritt eine lebhafte Reaktion ein, wobei das Bromid in Lösung geht. Nach weiterem Kochen ist nach 1 Stde. im Filtrat kein Brom mehr nachzuweisen. Nach Klärung mit Kohle wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in 250 ccm heißem Alkohol gelöst, mit Kohle geklärt und filtriert. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Nadeln aus: 31 g oder 63% d. Th. Nach zweimaligem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt nicht mehr.

Jodzahl nach L. Winkler<sup>4</sup>).

0.2692 g Sbst.: 10.81 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösung. — 0.1392 g Sbst.: 5.76 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösung.



Optische Bestimmung in Chloroform. 0.502 g Sbst., Gesamt-Gewicht 22.8488 g, spez. Gew. 1.4702: Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° —0.69°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -(0.69^\circ \times 22.8488) / (1 \times 1.4702 \times 0.5020) = -21.36^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Glänzende, farblose Nadeln. Schmp. 139.5° (im Capillarrohr). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Äther, noch schwerer in Petroläther und so gut wie unlöslich in Wasser.

**Tetraacetyl-salicin-glycerinäther (II).**

7.5 g Tetraacetyl-salicin-allyläther werden in 50 ccm Chloroform gelöst, das nach Titration mit Thiosulfat 12 g Benzopersäure enthält, und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 7 Tagen ist der ursprüngliche Verbrauch von 1 ccm des Reaktionsgemisches um 2 ccm  $n_{10}$ -Thio-

<sup>4</sup>) siehe Weiser und Donáth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 28, 65 [1914].

sulfat-Lösung gesunken. Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit verd. Kaliumcarbonat-, Bisulfidlösung, dann wiederholt mit Wasser gewaschen, die Chloroform-Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der hellbraune Rückstand krystallisiert bald. Er wird in 60 ccm heißem Alkohol gelöst, mit Kohle geklärt und filtriert. Nach dem Erkalten scheiden sich etwas gelbliche Nadeln ab, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 3.7 g. Dieses Präparat ist aber noch nicht rein; denn es zeigt noch eine Jodzahl von 10.6. Deshalb wird es nochmals der Einwirkung von 2 g Benzopersäure in 18 ccm Chloroform unterworfen. Nach 8-tägiger Einwirkung wird das Reaktionsprodukt wie früher angegeben verarbeitet, wobei eine Substanz zu erhalten ist, die kein Jod mehr verbraucht. Ausbeute 2.1 g oder 26% der Theorie.

Es ist uns nie gelungen, die Einwirkung der Benzopersäure derartig zu gestalten, daß man in einer Operation sofort ein reines Präparat erhält; denn verdünnte, sowie konzentrierte Benzopersäure-Lösungen ergaben zunächst Jod verbrauchende Produkte, die erst bei einer zweiten Einwirkung hydroxyliert waren.

0.1404 g Sbst.: 0.2816 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub> (528.26). Ber. C 54.52, H 6.11. Gef. C 54.72, H 6.04.

Optische Bestimmung in Chloroform.

$$[\alpha]_D^{19} = (0.80^{\circ} \times 22.8668) / (1 \times 1.468 \times 0.5124) = -24.3^{\circ}.$$

Feine, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 146° (im Capillarrohr). Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei dem Allyläther.

Tetraacetyl-salicin-allyläther-dibromid,  
 CH<sub>2</sub>Br.CHBr.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>(2).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(1)O.C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

5 g Tetraacetyl-salicin-allyläther werden in 10 ccm Chloroform gelöst und 1.7 g Brom in 10 ccm Chloroform zugegeben. Nach 1/4-stdg. Stehen wird der Brom-Überschuß mit verd. Thiosulfat-Lösung entfernt, die Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wird aus 50 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5 g oder 78% der Theorie.

0.5054 g Sbst. gaben nach dem Verseifen mit Natriumäthylat 0.2824 g AgBr.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>Br<sub>2</sub> (654.25). Ber. Br 24.43. Gef. Br 23.78.

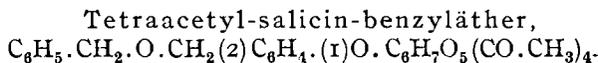
Optische Bestimmung in Chloroform.

$$[\alpha]_D^{21} = -(0.54^{\circ} \times 22.7650) / (1 \times 1.473 \times 0.5194) = -16.07^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Farblose Nadeln, Schmp. 124° (im Capillarrohr). Löslichkeitsverhältnisse wie beim Tetraacetyl-salicin-allyläther.

Überführung von Tetraacetyl-salicin-allyläther-dibromid in Hexaacetyl-salicin-glycerinäther.

4 g Allyläther-dibromid werden unter Ausschluß der Feuchtigkeit mit 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g Silberacetat am Rückflußkühler gekocht, bis die Brom-Reaktion im Filtrat verschwindet, wozu etwa 30 Stdn. nötig sind. Jetzt wird das Reaktionsgemisch mit Alkohol verdünnt, mit Kohle geklärt und das klare Filtrat unter vermindertem Druck stark eingeeengt, dann wiederholt mit absol. Alkohol aufgenommen und unter vermindertem Druck eingedampft, bis der Geruch der Essigsäure bzw. des Essigsäure-anhydrids völlig verschwindet. Der hellgelbe Rückstand bleibt auch nach längerem Stehen ein nicht krystallisierbares Öl.



10 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 20 ccm Benzylalkohol gelöst und nach Zugabe von 6 g Silberoxyd  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $80^\circ$  erwärmt, wobei das Filtrat bromfrei wird. Das Reaktionsgemisch wird mit Alkohol verdünnt und das geklärte Filtrat einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei Alkohol mit Benzylalkohol-Überschuß entfernt wird. Der im Wasser unlösliche Rückstand wird unter Zusatz von Alkohol bzw. absol. Alkohol möglichst entwässert, dann mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade behandelt, um teilweise verseifte Anteile zu reacylieren, dann das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Das in Wasser unlösliche Rohprodukt zerfällt bald zu einem kristallinischen gelblichen Pulver, das abgesaugt und zunächst aus heißem Alkohol, dann nochmals aus 200 ccm Petroläther umgelöst wird. Ausbeute 6.3 g oder 60% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch einmal aus heißem Alkohol umkristallisiert.

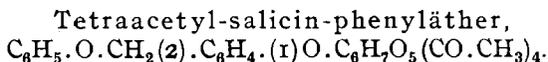
0.1514 g Stbst.: 0.3410 g  $CO_2$ , 0.0784 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{32}O_{11}$  (544.26). Ber. C 61.74, H 5.93. Gef. C 61.40, H 5.80.

Optische Bestimmung in Chloroform.

$[\alpha]_D^{20} = -(0.89^\circ \times 22.9230) / (1 \times 1.472 \times 0.5188) = -26.7^\circ$  (in Chloroform).

Die Substanz bildet farblose, glänzende Blättchen, Schmp.  $94.5-95^\circ$  (im Capillarrohr). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol sowie Methylalkohol, wenig in Äther, schwer in Petroläther und so gut wie unlöslich in Wasser.



10 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 60 ccm trockenem Benzol gelöst und nach Zusatz von 10 g Phenol und 6 g Silberoxyd  $2\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler gekocht, bis das Filtrat bromfrei wird. Jetzt wird mit 60 ccm Alkohol verdünnt, vom Bromsilber abfiltriert und die Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, dann der Rückstand unter vermindertem Druck mit Alkohol mehrmals verdampft und entwässert, dann acetyliert und in Wasser gegossen, wobei die Substanz fest wird. Sie wird abgesaugt und mit 50 ccm heißem Alkohol aufgenommen. Bald fällt ein Öl aus, die darüber stehende Lösung wird abgegossen. Aus dieser Lösung scheiden sich nach 12 Stdn. gelbliche Nadeln ab. Ausbeute 4.2 g oder 40% d. Th. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Substanz rein.

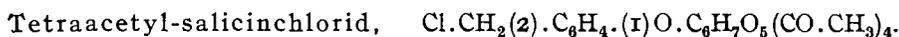
0.1426 g Stbst.: 0.317 g  $CO_2$ , 0.0718 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{30}O_{11}$  (530.24). Ber. C 61.10, H 5.70. Gef. C 60.63, H 5.64.

Optische Bestimmung in Chloroform.

$[\alpha]_D^{18} = -(1.55^\circ \times 15.2900) / (1 \times 1.468 \times 0.5502) = -29.33^\circ$  (in Chloroform).

Die Substanz bildet etwas gelbliche Nadeln vom Schmp.  $161^\circ$ . Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther, noch schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.



10 g Tetraacetyl-salicin werden mit 20 g Phosphorpentachlorid versetzt und unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit in einem Ölbad  $\frac{5}{4}$ -Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird unter

vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit absol. Äther behandelt, wobei ein in Äther schwer-lösliches, farbloses Pulver isolierbar ist. Ausbeute 4.2 g oder 40% d. Th. Die Substanz wird aus 20 ccm heißem Benzol + Petroläther umkrystallisiert.

0.2124 g Sbst.: 0.0646 g AgCl. —  $C_{21}H_{26}O_{10}Cl$  (472.8). Ber. Cl 7.50. Gef. Cl 7.52.

Optische Bestimmung in Chloroform.

$[\alpha]_D^{25} = + (0.43^\circ \times 22.7990) / (1 \times 1.4706 \times 0.5088) = + 16.50^\circ$  (in Chloroform).

Die Substanz bildet farblose Plättchen, die im Capillarrohr bei  $150^\circ$  schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in Äther, noch schwerer in Petroläther und nahezu unlöslich in Wasser.

## 258. Hans Pringsheim und Jonas Bondi: Über Bestandteile des Acetonöls.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1925.)

### Theoretischer Teil.

Bei der trocknen Destillation des Graukalkes, wie sie bei der Aceton-Fabrikation zur Anwendung kommt, erhält man zunächst das Roh-Aceton. Während aus dem reinen Calciumacetat das Aceton entsteht, bilden sich aus den homologen Begleitprodukten, die sich im Graukalk finden, eine Reihe von flüchtigen Zersetzungsprodukten, die nach der Trennung von reinem Aceton einen öligen Rückstand, die Acetonöle hinterlassen. Diese Trennung geschieht durch Auswaschen des Roh-Acetons mittels Wassers; hierbei bilden sich zwei Schichten, wobei die höheren Ketone und anderen Bestandteile des Acetonöles als wasser-unlösliche Stoffe obenauf schwimmen. Das Acetonöl wird durch Destillation in zwei Fraktionen geteilt und zwar: in weißes Acetonöl, welches zwischen  $75^\circ$  und  $130^\circ$  siedet, und ein gelbes vom Sdp.  $130-250^\circ$ .

Die bisherigen Veröffentlichungen über Acetonöl beziehen sich nur auf die Untersuchung der weißen Acetonöle. An einzelnen Bestandteilen sind bisher nur festgestellt worden<sup>1)</sup>: die aliphatischen Ketone: Methyl-äthylketon, Methyl-propylketon, Methyl-isopropylketon und Methylbutylketon, das cyclische Keton: Cyclopentanon, sowie der Aldehyd: Acetaldehyd. Selbst über das Vorkommen von Mesityloxyd und Phoron finden sich in der Literatur keine definitiven Angaben. Vorländer<sup>2)</sup> hat festgestellt, daß das Cyclopentanon identisch ist mit dem von Wolfes<sup>1)</sup> entdeckten, bei  $125^\circ$  siedenden Dumasin, über dessen genaue Zusammensetzung und Vorkommen im Holzgeistöl vor kurzem berichtet wurde<sup>3)</sup>. Über die Zusammensetzung der höher als  $130^\circ$  siedenden Anteile findet man in der einschlägigen Literatur immer nur die allgemeine Angabe, das gelbe Acetonöl enthalte höhere cyclische Ketone.

<sup>1)</sup> Wolfes, Ch. Z. **14**, 1141 [1890]; Jones, Soc. Chem. Ind. **38**, 108 [1919]; A. und P. Buisine, C. r. **128**, 561, 885 [1899].

<sup>2)</sup> Vorländer, B. **29**, 1841 [1896].

<sup>3)</sup> Pringsheim und Leibowitz, B. **56**, 2034 [1923].